

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-88351

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 04 B 13/00

識別記号

庁内整理番号  
6542-4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)5月22日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 3 頁)

⑭ アパタイト質セメント硬化物の生成法

7-203

⑮ 発明者 後藤優

茨城県筑波郡谷田部町松代2丁目11-2

⑯ 特 願 昭57-197355

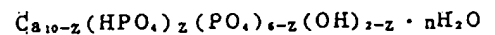
⑰ 出 願 昭57(1982)11月10日

⑱ 発明者 門間英毅

⑲ 出 願 人 科学技術庁無機材質研究所長

茨城県新治郡桜村並木2丁目12

明 細 書



(ただし、 $n$  は 0 ~ 約 2.1、 $z$  は 0 ~ 1 を表す。)

1. 発明の名称

アパタイト質セメント硬化物の生成法

2. 特許請求の範囲

1.  $\alpha$ -リン酸三カルシウムまたはこれに骨材副粒を混合した混合物と易水溶性のハロゲン化合物、硫酸塩、有機酸塩の単独または2種以上の混合物と水との練和物に、酸を添加して水硬化性反応を行うことを特徴とするアパタイト質セメント硬化物の生成法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアパタイト質セメント硬化物の生成法に関する。

更に詳しくは、歯または骨用成形修復材として有用なアパタイト質セメント硬化物を水硬化性反応により生体温度でも短時間に生成し得られる方法に関する。

アパタイトは生体内の歯、骨の主成分として存在し、その化学組成は一般式

で示される。歯のエナメル質は $z \neq 0$ 、人骨は $z = 1$ である。水酸アパタイトからなる歯または骨用成形修復材は生体親和性に優れ、生体内に埋込まれても拒否反応を起さず、生体組織に密着して、例えば骨と直接結合して新生骨に有効な足を与えたり、自家骨誘導性を持ち、最終的には生体組織に固化されていく生体活性な材質である。従来の歯または骨用成形修復材としてのアパタイトの使用法としては、(1)アパタイト粉を焼結により予め成形して、成形体として使用する方法。(2) $\alpha$ -リン酸三カルシウム( $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )を練和し、この練和物が未だ軟質である間に歯または人骨の欠損部に補填した後、水硬化性反応によりアパタイト質セメント硬化物を生成させて使用する方法が考えられる。

従来の $\alpha$ -リン酸三カルシウム粉末を水硬化性反応によりアパタイト質セメント硬化物を生成

せる方法としては、 $\alpha$ -リン酸三カルシウム粉末を水または凝固剤例えば酸を添加した水で練和して行なう方法が知られているが、この方法では水酸アパタイト質硬化物を生成させるのに3時間以上必要であり、歯または骨の欠損部に補填して行なう場合、余りにも長時間を必要とするため使用し難い問題点があった。

本発明はこの問題点を解消すべくなされたもので、その目的は $\alpha$ -リン酸三カルシウムの水硬化性反応によりアパタイト質セメント硬化物を短時間に生成させる方法を提供するにある。

本発明者らは前記目的を達成すべく研究の結果、易水溶性のハロゲン化物、硫酸塩、有機酸塩の単独または2種以上の混合物は $\alpha$ -リン酸三カルシウムの水硬化性反応を促進する作用があり、 $\alpha$ -リン酸三カルシウムと水との混和物にこれらを練和し、この練和物に凝固開始液である酸を添加すると、生体温度(約37℃)においても30分以内でアパタイト質セメント硬化物を生成し得られることを知見し得、この知見に基いて本発明を完

成した。

成した。

本発明の要旨は、 $\alpha$ -リン酸三カルシウムまたはこれに骨材細粒を混合した混合物と、易水溶性のハロゲン化物、硫酸塩、有機酸塩の単独または2種以上の混合物と水との混和物に、酸を添加して水硬化性反応を行うことを特徴とするアパタイト質セメント硬化物の生成法にある。

$\alpha$ -リン酸三カルシウムに混合する骨材としては、歯または骨に類似した成分を持つリン酸カルシウム質物、例えば、リン酸水素カルシウム( $\text{CaHPO}_4$ 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、 $\beta$ -リン酸三カルシウム、合成水酸アパタイト、ピロリン酸カルシウム、等であることが好ましい。しかし、生体に無害であり水硬化性反応を阻害しない骨材であればよい。前記骨材の $\beta$ -リン酸三カルシウム及びリン酸水素カルシウムは水共存下で徐々に水酸アパタイトへ転化する。これは初めは単に骨材としての効果であるが、最終的には $\alpha$ -リン酸三カルシウムから作られたアパタイト質の微細薄片結晶のからみ合った結合組織と一体化して均質なアパ

タイト質セメント硬化物を形成する。

合成水酸アパタイト及びピロリン酸カルシウムは骨材として硬化物中に散在し、アパタイト質硬化物の強度改善に寄与する。

易水溶性のハロゲン化物、硫酸塩、有機酸塩の単独または2種以上の混合物の $\alpha$ -リン酸三カルシウムへの添加量は、 $\alpha$ -リン酸三カルシウムに対し5~20モル%程度でよく、これを水溶液として添加すれば、容易に練和物が得られる。これらは水硬化性反応を促進する作用をし、この混和により、この水硬化性反応が生体温度で従来凝固剤なしでは1~3時間以上要したのに対し、30分以内でよい優れた効果を奏する。

酸は水硬化性反応の開始剤として作用するものである。酸としては、硝酸、塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸、等の無機酸、ギ酸、酢酸、クエン酸、シユウ酸、乳酸等の有機酸が挙げられる。しかし、これに限定されず水溶性の酸類であればよい。

この添加量は練和物のpHが4~7になる程度である。これにより水硬化性反応が開始する。

生体に無害な凝固剤および酸を用いて得られたものは、歯、骨の補填用の主剤または助剤として歯骨欠損部へ直接使用し得られる。

#### 実施例 1.

$\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  粉末(150メッシュ通過) 4.0gを、1モル/L  $\text{NaCl}$  水溶液で標準稠度となし、これに4.0規定硝酸を2滴(0.04g)を添加し、得られたスラリーを密封容器中で37℃に保持した。凝結時間(JIS T 6604に準ず)は20分であった。

#### 実施例 2.

実施例1における1モル  $\text{NaCl}$  水溶液と4.0規定硝酸に代えて、1モル  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液と5.0容量酢酸10滴を使用した。凝結時間は15分であった。

#### 実施例 3.

実施例2における酢酸10滴を6滴にした。凝結時間は30分であった。

#### 実施例 4.

実施例2における1モル  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液に代え

て、1モル  $\text{CaCl}_2$  水溶液を使用した。凝結時間は30分であった。

#### 実施例 5.

実施例 1 における 1モル  $\text{NaCl}$  水溶液に代えて、0.5モル  $\text{NaF}$  水溶液を使用し、4.0規定硝酸を6滴とした。凝結時間は14分であった。

#### 実施例 6.

実施例 1 における 1モル  $\text{NaCl}$  水溶液に代えて、0.5モル  $\text{NH}_4\text{F}$  水溶液を使用し、4.0規定硝酸を6滴とした。凝結時間は20分であった。

#### 実施例 7.

実施例 1 における 1モル  $\text{NaCl}$  水溶液に代えて、1モル  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液を使用し、4.0規定硝酸を4滴とした。凝結時間は5分であった。

#### 実施例 8.

実施例 1 における 1モル  $\text{NaCl}$  水溶液に代えて、1モルギ酸ナトリウム水溶液を使用し、4.0規定硝酸を3滴とした。凝結時間は8分であった。

て、1モルコハク酸アンモニウム水溶液を使用し、4.0規定硝酸を6滴とした。凝結時間は20分であった。

#### 実施例 1 4.

実施例 1 における 1モル  $\text{NaCl}$  水溶液に代えて、1モル乳酸ナトリウム水溶液を使用し、4.0規定硝酸を6滴とした。凝結時間は4分であった。

#### 実施例 1 5.

実施例 1 における 1モル  $\text{NaCl}$  水溶液に代えて、1モル乳酸アンモニウム水溶液を使用した。凝結時間は23分であった。

#### 実施例 1 6.

$\alpha - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  粉末 (150メッシュ通過) 3.0gに、 $\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  細粒 (直径0.2~0.3 $\mu$ ) 1.0gを混合した混合物を1モル  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液で標準稠度となし、これに5.0容量多酢酸6滴を追加し、37℃で保持した。凝結時間は10分であった。

#### 実施例 1 7.

実施例 1 6 における 1モル  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液と5.0

#### 実施例 9.

実施例 1 における 1モル  $\text{NaCl}$  水溶液に代えて、1モルギ酸アンモニウム水溶液を使用した。凝結時間は9分であった。

#### 実施例 1 0.

実施例 2 における 1モル  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液と5.0容量多酢酸に代えて、1モル  $\text{CH}_3\text{COONa}$  水溶液と4.0規定硝酸5滴を使用した。凝結時間は15分であった。

#### 実施例 1 1.

実施例 1 0 における 1モル  $\text{CH}_3\text{COONa}$  水溶液に代えて、1モル  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  水溶液を使用した。凝結時間は5分であった。

#### 実施例 1 2.

実施例 1 における 1モル  $\text{NaCl}$  水溶液に代えて、1モルコハク酸ナトリウム水溶液を使用し、4.0規定硝酸を5滴とした。凝結時間は17分であった。

#### 実施例 1 3.

実施例 1 における 1モル  $\text{NaCl}$  水溶液に代え

容量多酢酸6滴に代えて、1モルギ酸アンモニウム水溶液と4.0規定硝酸2滴を使用した。凝結時間は8分であった。

以上のように、本発明の方法によると、極めて短時間にアバタイト質セメント硬化物として凝固し得られ、歯、骨の欠損部への補填が容易となる優れた効果を有する。

特許出願人 科学技術庁無機材質研究所長

田 中 廣 吉